



特 許 願

昭和48年4月26日

特許庁長官 三宅 幸夫 殿

1. 発明の名称

押出成形物の製造法

2. 発明者

住 所 大阪府大阪市西中島町2の41
氏 名 長谷川 豊 (姓か1名)

3. 特許出願人

住 所 大阪市北区神山町40の4 (郵便番号 530)
名 称 (410) 日本合成化学工業株式会社
代表者 寺 尾 文 夫
連絡先 日本合成化学工業東京支社開発室 電話 (273)-1381

4. 添付書類の目録

- (1) 願 書 副 本 1 通
(2) 明 細 書 1 通



方式 本

① 日本国特許庁
公開特許公報

①特開昭 49-134763
③公開日 昭49.(1974)12.25
②特願昭 48-48117
②出願日 昭48(1973)4.26
審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号 ⑤日本分類

6907 37 256E0

明 細 書

1 発明の名称

押出成形物の製造法

2 特許請求の範囲

エチレン含量20～50モル%、酢酸ビニル部分のケン化度95モル%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物に、該共重合体ケン化物に配合してその溶融温度以上に保つたときの溶融樹脂の粘度が時間の経過と共に増加するような増粘性付与物質(A)及び該共重合体ケン化物と金属との接着を防止する作用を有する少量の非接着性物質(B)を配合した後温度190～270℃にて溶融押出する方法であつて、かつ前記(A)としてはこれを前記共重合体ケン化物に配合することによつて温度230℃に保つたときの溶融樹脂の10分後の溶融粘度が5分後のその1.05～3.0倍になるような量使用すること(ただし高化式フローマスターを用い、10℃/minの速度で230℃にまで昇温し、この温度に所定

時間保つて測定)を特徴とする押出成形物の製造法。

3 発明の詳細な説明

本発明はフィッシュアイのないエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物のフィルム、その他の成形物を押出成形法により製造する方法に関するものである。

エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物は帯電防止性にすぐれ、強度も大きく、又酸素透過性も小さいという特質を有しているため、食品包装用フィルムやその他の用途に使用することが提案されている。しかしながらエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物から押出成形法によりフィルム、シート等の成形物を得ようとするとき成形物表面にフィッシュアイが発生するのを免かれえない。かかるフィッシュアイの発生が何に原因しているか業界においても未だ解明されていず、従つてその有効な解決策も見当らない状態にある。

しかるに本発明者らは種々検討を重ねた結果、

特定の組成を有するエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物に、該共重合体ケン化物に配合してその溶融温度以上に保つたときの溶融樹脂の粘度が時間と共に増加するような増粘性付与物質(A)及び該共重合体ケン化物と金属との接着を防止する作用を有する少量の非接着性物質(B)を配合した後温度190~270℃にて溶融押出するときは、押出成形が極めて円滑にすすみ、フィッシュアイのほとんどない高品質の押出成形物が得られることを見出し、本発明を完成するに至つた。

本発明におけるかかる顕著な効果はエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物に増粘性付与物質(A)と非接着性物質(B)の両者を配合することによつてはじめて得られるのであつて、(A)、(B)のいずれか一方のみを配合したのではフィッシュアイの発生を防止しえない。

本発明において使用される増粘性付与物質(A)としては塩酸、硫酸、硝酸、正リン酸、亜リン酸、ピロリン酸、ホウ酸などの無機酸、シュウ

酸、クエン酸、酒石酸、蟻酸、イタコン酸、乳酸、マレイン酸、アジピン酸、リンゴ酸などの有機酸、リン酸二水素ナトリウム、硫酸水素ナトリウムなどこれらの酸の酸性塩であつて酢酸よりも酸性度の大きな酸性物質、チタニル硫酸、チタン・アルミニウムなどの金属を含むキレート化合物、クロミウムクロライド、酢酸ジルコニウム、ホスフィン、有機化合物のリン酸塩・亜リン酸塩などがあげられる。

かかる増粘性付与物質(A)は、これを前記共重合体ケン化物に配合することによつて温度230℃に保つたときの溶融樹脂の10分後の溶融粘度が5分後の溶融粘度の1.05~3.0倍になるような量使用することが大切である。ただしこの測定は島津製作所製高化式フローテスターを使用し、10℃/minの速度で230℃にまで昇温してこの温度に所定時間保つた後プランジャー圧50 kg/cm²で径1mmのノズル孔から流下させることにより行なつたものである。

温度230℃に保つたときの溶融樹脂の10

分後の溶融粘度が5分後の溶融粘度の1.05~3.0倍になるような増粘性付与物質(A)の配合量は、その種類によつても異なるが、通常はエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物に対し0.001~0.5重量%程度の範囲から選ばれることが多い。

増粘性付与物質を用いなくつた場合或いは増粘性付与物質を用いてもその量が余りに少なくて10分後の溶融粘度が5分後のその1.05未満となるような場合には、得られる成形物にはフィッシュアイの生成、透明性の低下、インフレーションチューブの場合にはこれらの難点のほかブロー比が安定しないことに基づく折り巾の不均一が見られる。一方増粘性付与物質の使用量が多く10後の溶融粘度が5分後のその3.0倍を超えるような場合には円滑な成形がむづかしくなり、得られた成形物にかえつてフィッシュアイが多量に発生しかつ着色も認められるようになる。

エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物と金属即ち成形機内壁との接着を防止する作用を有

する非接着性物質(B)としては、ステアリン酸をはじめとする飽和の高級脂肪酸、これら高級脂肪酸のカルシウム塩、マグネシウム塩、バリウム塩などの金属石ケン、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、パラフィン、カルナウバロウなどのロウ類、エチレンビスアミドなどがあげられる。これら非接着性物質(B)の配合量はエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物に対し0.05~2重量%程度が適当である。

本発明において用いられるエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物はエチレン含量が20~50モル%、酢酸ビニル部分のケン化度が95モル%以上のものであり、かかる組成以外のは強度の点、硬度の点、耐水性の点、非帯電性の点などで本発明の押出成形の目的には用いられない。なおエチレン、酢酸ビニル(或いはこれをケン化したビニルアルコール)のほかはこれらと共重合しうる他のモノマー成分、たとえばプロピレン、イソブチレン、クロトン酸、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸或いは

これら不飽和酸のアルキルエステルなどを含有していてもよい。

かかるエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物と増粘性付与物質(A)の配合は、増粘性付与物質(A)を溶解ないし分散させた溶液と粉末又は粒状の前記共重合体ケン化物とをスラリー状で充分接触せしめ、ついで揮発、戸過、遠心分離等により液を除去し、必要に応じて洗浄する如くして少量配合する方法、共重合体ケン化物に単に増粘性付与物質を直接混合する方法などがある。

エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物と非接着性物質(B)との配合は両者を粉末状態で直接混合するか、或いは(B)を水や有機溶剤に溶解ないしは分散して共重合体ケン化物に混合し、ついで乾燥する方法などがある。

なおエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物には上記(A)及び(B)のほか、必要に応じて安定剤、可塑剤、充填剤、着色剤、ガラス繊維などの添加剤又は補強材を配合してもよい。

の溶解粘度は5分後の溶解粘度の1.3倍であつた。次にこの正リン酸を含むエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物にその0.5重量%のステアリン酸マグネシウムを混合した後一旦押出機に供給してペレットを作成し、ついでこのペレットを環状ダイを備えたインフレーション押出機に供給して、シリンダー温度190~230℃、ダイ温度210℃にて製膜を行ない厚さ25μ、折りたたんだ時の巾50mmの管状フィルムを製造した。長時間の連続製膜を行なつても何ら成形上のトラブルはなく、得られたフィルムにはフィッシュアイはほとんど見られず(0.1個/cm²)、透明性も良好であつた。

一方対照例として正リン酸のみ配合し、ステアリン酸マグネシウムを配合しなかつたときは得られたフィルムには多数のフィッシュが認められた(0.5個/cm²)。

又正リン酸の配合量を多くして(実施例1と同様の配合方法により配合、P₂O₅として0.7重量%)、230℃における樹脂の10分後の溶

融粘度は温度190~270℃で行なわれる。190℃未満では溶解が不完全であり、一方270℃を越えるときは熱分解を伴ない、共に本発明の目的を達成することができない。

押出成形法としては通常のエーダイ押出法及びインフレーション押出法が採用され、フィルム、シート、テープ、フィラメント、ロッド、チューブ等の形状に成形される。

以下実施例をあげて本発明の方法をさらに説明する。

実施例1

エチレン含量30モル%、酢酸ビニル部分のケン化度99.0モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の粉末100部(重量部、以下同様)を水1000部中に投入してスラリーとなし、これに85%濃度の正リン酸2部を加えて充分に攪拌し、ついで戸過し、さらに温水で洗浄し、最後に乾燥を行なつた。得られた粉末中の正リン酸の含量はP₂O₅として0.08重量%であつた。該粉末の230℃における10分後

融粘度が5分後の溶解粘度の3.4倍となるようにした場合はこれにステアリン酸マグネシウムを配合しても得られるフィルムには多数のフィッシュアイが認められた上(0.9個/cm²)、成形中のブロー比が安定せず、そのために折り巾に変動を生じた。

正リン酸の配合量を極端に少なくして(P₂O₅として0.00005重量%)、230℃における樹脂の10分後の溶解粘度が5分後の溶解粘度の0.8倍となるようにした場合はこれにステアリン酸マグネシウムを配合しても得られるフィルムには多数のフィッシュアイが認められ(0.6個/cm²)、又長時間連続して成形機を運転するとフィルムに着色した異物が混入するようになった。

実施例2~4

正リン酸に代えて亜リン酸(実施例2)、硫酸(実施例3)、酒石酸(実施例4)を用い、230℃における樹脂の10分後の溶解粘度を5分後の溶解粘度のそれぞれ1.2倍、2.0倍、1.1倍としたほかは実施例1と同様にしてステ

アリン酸マグネシウムを配合してインフレーション押出成形を行なつたが、成形上のトラブルは何もなく、得られたフィルムにもフィッシュアイはほとんど認められなかつた(0.1~0.2個/cm²程度)。

実施例5~7

ステアリン酸マグネシウムに代えてエチレンビスアミドを0.5部(実施例5)、ステアリン酸を0.3部(実施例6)、ポリエチレンワックスを0.8部^(実施例7)用いたほかは実施例1と同様にしてインフレーション押出成形を行なつたが、得られたフィルムはフィッシュアイがほとんどなく(0.1個/cm²)、又透明性も良好であつた。

5 前記以外の発明者

住 所 京都府向日市勧業女町出口15の2
氏 名 佐 賀 真 治

特許出願人 日本合成化学工業株式会社

特許法第17条の2による補正の掲載
 昭和48年特許願第48117号(特開昭
 49-134763号 昭和49年12月24日
 発行公開特許公報49-1348号掲載)につ
 いては特許法第17条の2による補正があったので
 下記の通り掲載する。

Int. Cl.	識別 記号	序内整理番号
B29F 3 00		7415 4F

手 続 補 正 書

昭和55年 2 月 11 日

特許庁長官 川 原 健 雄 殿

1. 事件の表示

昭和48年特許願第 48117 号

2. 発明の名称

押出成形物の製造法

3. 補正をする者

件名表示に関する法律の実施に伴う
表示変更の実施昭和53年7月1日

事件との関係

特許出願人

住 所 大阪市北区野崎町9番6号

名 称 (410) 日本合成化学工業株式会社

代表者

寺 尾 文 夫

4. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

5. 補正の内容

(1) 本願明細書4頁8行の「ニウム、」の後に
 「炭酸化ジルコニウム、」を挿入
 する。

(1)